

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE BARREIRA DE FILMES DE QUITOSANA/MONTMORILONITA PARA REVESTIMENTO DE COUVE DE FOLHAS (*Brassica oleracea L. var. acephala*)

EVALUATION OF THE BARRIER PROPERTIES OF CHITOSAN/MONTMORILLONITE FILMS FOR KALE COATING (*Brassica oleracea L. var. acephala*)

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE BARRERA DE PELÍCULAS DE QUITOSANA / MONTMORILONITA PARA REVESTIMIENTO DE COL DE HOJAS

João Gabriel Silva Dias¹

Camilly Aparecida Reis²

Mário Guimarães Júnior³

Livia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão Vaz⁴

16

Resumo: Um dos métodos para otimização da vida útil de alimentos é o revestimento comestível. Neste trabalho, filmes de quitosana incorporados de diferentes concentrações de montmorilonita foram sintetizados pelo método *casting*. Suas morfologias e propriedades de barreira foram analisadas. Os filmes compostos somente por quitosana e incorporados de 2% m/m de argilomineral apresentaram os melhores resultados e foram selecionados para o revestimento de couve de folhas (*Brassica oleracea L. var. acephala*).

Palavras-chave: Revestimento comestível. Propriedades de barreira. Quitosana. Couve de folhas.

Abstract: One of the methods for optimizing food shelf life is edible coating. In this work, chitosan films incorporated with different concentrations of montmorillonite were synthesized by the casting method. Their morphologies and barrier properties were analyzed. The films composed only of chitosan and incorporated with 2% w/w of clay presented the best results and were selected for the kale (*Brassica oleracea L. var. acephala*) coating

Keywords: Edible coating. Barrier properties. Chitosan. Kale.

Resumen: Uno de los métodos para optimizar la vida útil de los alimentos es el revestimiento comestible. En este trabajo, películas de quitosana incorporadas de diferentes concentraciones de montmorillonite fueron sintetizadas por el método *casting*. Se analizaron sus morfologías y propiedades de barrera. Las películas compuestas sólo por quitosana e incorporadas de 2% m / m de argilomineral presentaron los mejores resultados y fueron seleccionados para el revestimiento de col de hojas (*Brassica oleracea L. var. acephala*).

Palabras-clave: Revestimiento comestible. Propiedades de barrera. Quitosana. Col de hojas

Envio 12/04/2017

Revisão 17/04/2017

Aceite 12/03/2018

¹Graduando. Universidade Federal de Lavras. E-mail: jgsilva@engambiental.ufla.br

² Mestre. Universidade Federal de Lavras. E-mail: camillyreis@outlook.com

³ Doutor. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. E-mail: mgjunior@araxa.cefetmg.br

⁴ Doutora. Universidade Federal de Lavras. E-mail: livia.brandao@deg.ufla.br

Introdução

Desde a antiguidade, o ser humano tem a preocupação com a conservação de alimentos e desenvolve métodos possíveis para esse fim. Na China do século 13, emulsões derivadas de óleos minerais eram utilizadas para a conservação de produtos perecíveis que seriam transportados por longas distâncias, bem como no período das grandes navegações, em que frutas e legumes eram transportados imersos em tonéis de gordura animal ou em recipientes saturados de mel (Assis et al., 2009). Atualmente, com o aumento da demanda por alimentos e com um mercado cada vez mais exigente acerca da qualidade dos produtos consumidos, as indústrias alimentícias juntamente com centros de pesquisa têm cada vez mais investido em novas técnicas de armazenamento e conservação dos alimentos, conferindo a estes melhores características, a fim de prolongar o seu tempo de vida útil ou melhorar os mais diferenciados aspectos desejados, como alterações de cor, minimização de sabores desagradáveis, perdas nutricionais ou até mesmo prevenção de atividade oxidativa (Fayaz Dastgerdi et al., 2016; Lin et al., 2016; Siripatrawan; Vitchayakitti, 2016).

Dentre as tecnologias aplicadas, as embalagens poliméricas são as mais comumente pesquisadas devido à grande variedade de polímeros existentes, ao baixo custo de produção e a sua boa aceitação pelo mercado consumidor. No entanto, um dos maiores problemas advindos da utilização dessa tecnologia é o descarte dessas embalagens, em função do elevado tempo de decomposição no meio ambiente, gerando sérios debates acerca da utilização das mesmas. Em função disso, o interesse em biopolímeros destaca-se por ser um material biodegradável, ideal para a substituição de polímeros sintéticos (Werner, 2009).

Os biopolímeros são materiais poliméricos originários de sistemas biológicos ou matérias primas renováveis, tais como milho, cana de açúcar, celulose, quitina, entre outros (Werner, 2009). Estes, devido a biocompatibilidade e a biodegradabilidade podem ser utilizados nas mais diversificadas áreas como embalagens, garrafas, artigos biomédicos, agentes de reforço, entre outros. Porém, alguns destes materiais podem apresentar limitações técnicas no que se refere a resistência térmica, propriedades mecânicas, permeabilidade a gases e taxa de degradação, o que tem instigado grupos de pesquisa a desenvolverem tecnologias otimizadas ou alternativas, como o emprego de nanocompósitos, a fim de melhorar tais quesitos (Brito et al., 2011).

O revestimento biopolimérico em alimentos tem possibilitado tanto o aumento da vida útil destes como da resistência a impactos mecânicos. A partir do controle das transferências de gases e vapores entre os alimentos e o ambiente externo afeta-se diretamente o início da putrefação dos mesmos controlando assim, o desenvolvimento de microrganismos em sua superfície. Há também a possibilidade de funcionalização química do revestimento biopolimérico a fim de acrescentar aromas e nutrientes aos alimentos, ou mesmo, possibilitar seu uso como um biossensor (Thakur; Ragavan, 2013; Zeng et al., 2016). A resistência a impactos mecânicos pode ser afetada em função da natureza do biopolímero utilizado ou a partir da adição de outros elementos tais como argilominerais, proporcionando uma maior resistência ao filme e, conseqüentemente, conferindo uma maior proteção ao alimento revestido (Rhim; Kim, 2014).

A quitosana é um biopolímero do tipo polissacarídeo, formado através da desacetilação da quitina, encontrada em abundância na natureza como sendo componente do exoesqueleto de crustáceos, sendo caracterizada quanto à massa molar, ao grau de desacetilação e à distribuição do grupo amino ao longo de sua estrutura molecular (Tavaria et al., 2013). Visto suas propriedades, ela vem sendo amplamente empregada em estudos de revestimento comestível (Abugoch et al., 2015; Cortez-Vega et al., 2014; Limchoowong et al., 2016; Özdemir; Gökmen, 2017; Vieira et al., 2016). A montmorilonita, que é um argilomineral lamelar, apresenta grande potencial de utilização para reforçar as propriedades mecânicas e de barreira de filmes poliméricos (Giannakas et al., 2014; Nagarajan et al., 2014). Com isso, pode melhorar as propriedades de filmes de quitosana para aplicação em revestimentos de frutas, a fim de estender ainda mais, o tempo de vida útil das mesmas (Azeredo et al., 2012; Chevalier et al., 2016; Cortez-Vega et al., 2014; Pinto et al., 2014).

A couve de folhas (*Brassicaoleracea L. var. acephala*) é uma hortaliça que apresenta propriedades nutraceuticas e é bastante consumida e comercializada no Brasil. Um dos aspectos considerados para sua comercialização é a aparência de suas folhas (cor, brilho, forma e tamanho), uma vez que o consumidor final associa à aparência das hortaliças folhosas, indicadores relacionados ao sabor e valor nutricional (Novo et al., 2011).

Neste trabalho, filmes compostos pelo biopolímero quitosana, incorporados de diferentes concentrações do argilomineral, montmorilonita modificada, foram sintetizados e

avaliados quanto as suas propriedades de barreira e morfologia, de forma a propor um revestimento adequado para couves de folhas que possibilite um aumento de sua vida útil, assegurando um maior tempo de comercialização desse produto.

Material e métodos

Material

Empregou-se quitosana de peso molecular médio e grau de desacetilação de 86,7%, da marca Polymar (lote QP051214). Como argilomineral, utilizou-se a montmorilonita sódica (MMT), da marca *Southern Clay Products* e como surfactante, o polisorbato 80 (Tween 80).

Síntese dos filmes

Primeiramente, procedeu-se à solubilização da quitosana em solução de ácido acético 1,0% v/v, em uma concentração de 1,0% m/m. Concluída essa etapa, adicionou-se a montmorilonita a partir de 5 concentrações diferentes: 0,0%, 0,5%, 1,0%, 2,0% e 4,0% m/m, calculados a 1,0% m/m em relação a massa de quitosana, e agitou-se mecanicamente por 72 horas. Para os filmes adicionados de surfactante, este foi adicionado junto ao argilomineral para garantir sua completa homogeneização. Os filmes foram formados pelo método *casting*, o qual consiste em espalhar a solução filmogênica sobre placas com posterior secagem a temperatura ambiente (Debeaufort et al., 1998).

19

Caracterização dos filmes

Os filmes foram caracterizados quanto a sua solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água e morfologia.

Nas análises de solubilidade em água, foi utilizada a metodologia adaptada de Gontard et al. (1994). Amostras de 1 cm de raio foram levadas em estufa a 55°C por 24h, obtendo ao final a massa seca das mesmas através de pesagem. Tais amostras foram então submersas em 30 mL de água destilada e mantidas por 24 h em temperatura ambiente. As amostras foram novamente secas em estufa a 70°C por 24 h e pesadas novamente. A quantidade de matéria seca

que não foi solubilidade foi determinada, e os resultados de porcentagem de massa solúvel em água expressos em relação a massa inicial.

Para determinar a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi utilizado o método gravimétrico segundo a ASTM E96-00 (Standards, 2000). Amostras circulares de diâmetro 10,6 mm foram alocadas na superfície de recipientes de vidro âmbar, os quais continha sílica-gel em seu interior, previamente secos em estufa a 70°C por 24 h. Os vidros contendo as amostras foram colocados em dessecadores herméticos, contendo cerca de 800 mL de água, e mantido a uma temperatura de $19,1 \pm 1$ °C por 168 h, sendo realizadas pesagens periódicas a cada 24 h. A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) foi calculada segundo a equação 1 e o resultado expresso em g/m².dia (Guimarães et al., 2015).

$$TPVA = \frac{g}{t \times A} \quad (1)$$

na qual g/t é o coeficiente angular da reta obtida através da regressão linear ganho de peso (g) *versus* tempo (24 h) e A é a área de permeação das amostras dos filmes (m²).

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi obtida através da equação 2 e expressa em unidades de g.mm/KPa.h.m² (Guimarães et al., 2015)

$$PVA = \frac{TPVA \times e}{ps \times \left(\frac{Hr}{100}\right) - ps \times \left(\frac{Hri}{100}\right)} \quad (2)$$

na qual TPVA é a taxa de permeabilidade ao vapor de água, obtida pela Equação 1, e e é a espessura do corpo de prova (mm); Hr é a umidade relativa dentro do dessecador contendo água (100%); Hri é a umidade relativa dentro da célula de permeação contendo a sílica-gel (0%) e ps é a pressão de saturação do vapor de água (KPa) a temperatura do ensaio (T), a qual foi calculada pela Equação 3 (Tetens, 1930).

$$ps = 0,6108e^{\frac{17,27 \times T}{T+237,3}} \quad (3)$$

Para a caracterização morfológica dos filmes, empregou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a obtenção das micrografias, as superfícies das amostras foram metalizadas com ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40 XVP, com tensão de aceleração de 8kV.

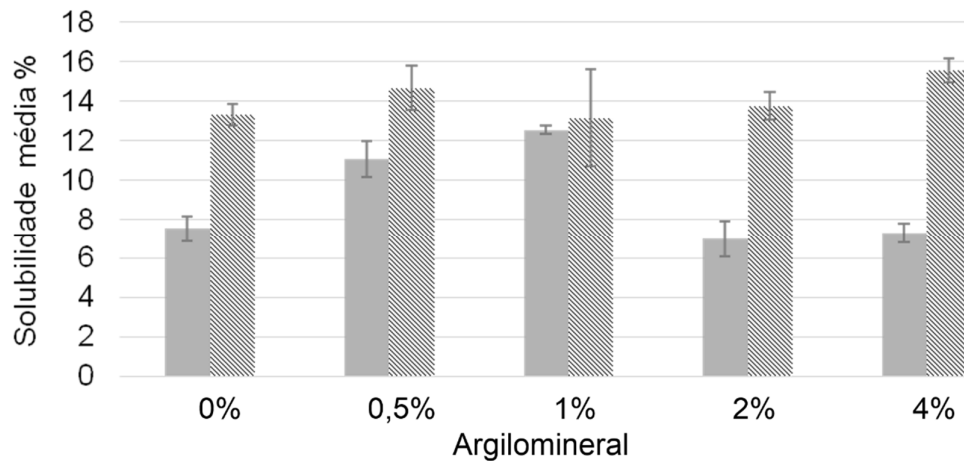
Revestimento de couve de folhas

Os filmes que apresentaram os melhores resultados quanto a morfologia e propriedades de barreira foram utilizados para o teste de revestimento. Para tanto, as folhas de couve foram higienizadas em solução de hipoclorito de sódio a uma concentração de 100ppm por 20 min (Moraes et al., 2012). O revestimento foi realizado por imersão nas respectivas soluções selecionadas.

Resultados e discussão

Os resultados obtidos a partir dos testes de solubilidade em água podem ser visualizados na Figura 1 e indicam que os filmes sintetizados sem adição de polisorbato 80 apresentam menor solubilidade em solução aquosa que aqueles acrescidos do tensoativo. A presença do argilomineral propiciou aumento significativo da solubilidade para as concentrações de 0,5% e 1,0% m/m, enquanto que para concentrações maiores, 2,0% e 4,0% m/m, ocorreu uma diminuição da mesma. Isso pode estar relacionado ao grau de dispersabilidade do argilomineral em quitosana, o qual pode ser menor para grandes concentrações de argila conduzindo à formação de aglomerados. Os valores de solubilidade obtidos para os filmes sintetizados com o acréscimo do polisorbato 80 indicam certa similaridade independente do acréscimo gradual do argilomineral ao filme. Possivelmente, a ação direta do tensoativo na estrutura do polímero acarreta numa prevenção da formação de aglomerados de argila em sua estrutura, mas favorece sua reatividade com a água (Brandelero et al., 2013).

Figura 1 - Solubilidade média expressa em porcentagem de massa solubilizada em relação a massa inicial para os filmes sintetizados sem adição de polisorbato (barras cinzas) e com adição de polisorbato (barras hachuradas à direita).

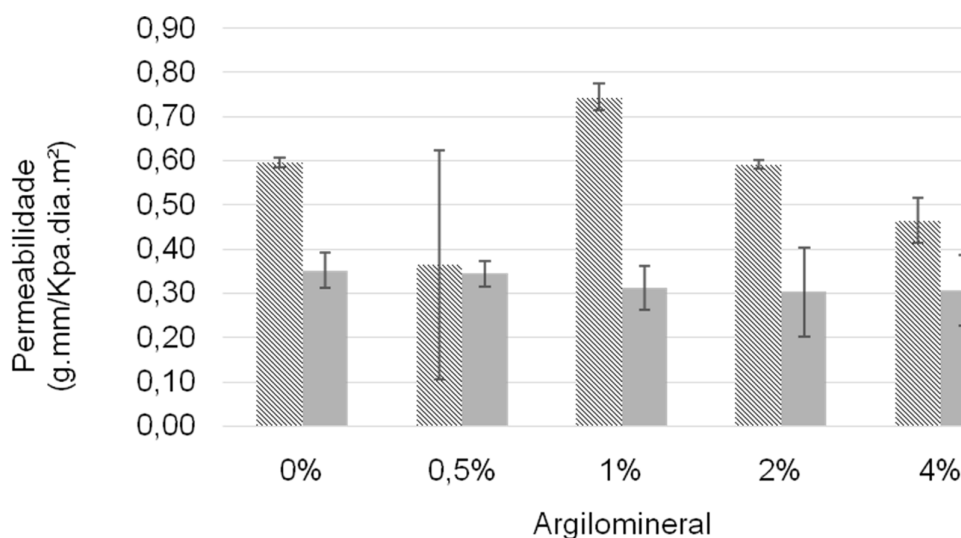


Fonte: Do autor.

22

Quanto à permeabilidade, os filmes de quitosana adicionados somente de argilomineral apresentaram aproximadamente a mesma taxa de permeabilidade dos filmes compostos somente de quitosana, indicando que mesmo que haja formação de aglomerados de argila em sua estrutura, isso não afeta a permeabilidade ao vapor de água (Figura 2). Ao inserir polisorbato 80 aos filmes nota-se que ocorre o aumento da permeabilidade dos mesmos, se comparado aos filmes não acrescidos do tensoativo, sendo esse aumento destacado para a amostra de 1% m/m. Este resultado corrobora aquele obtido para solubilidade dos filmes sintetizados. O aumento na permeação pode estar relacionado ao aumento de regiões amorfas na estrutura da matriz ou em função de separação de fases por ação direta do tensoativo, ocasionando modificações na microestrutura do filme e favorecendo, assim o processo de difusão do vapor de água através do mesmo (Brandelero et al., 2013).

Figura 2 - Permeabilidade em função do acréscimo de argilomineral aos filmes sintetizados sem adição de polisorbato (barras cinzas) e com adição de polisorbato (barras hachuradas – à esquerda).

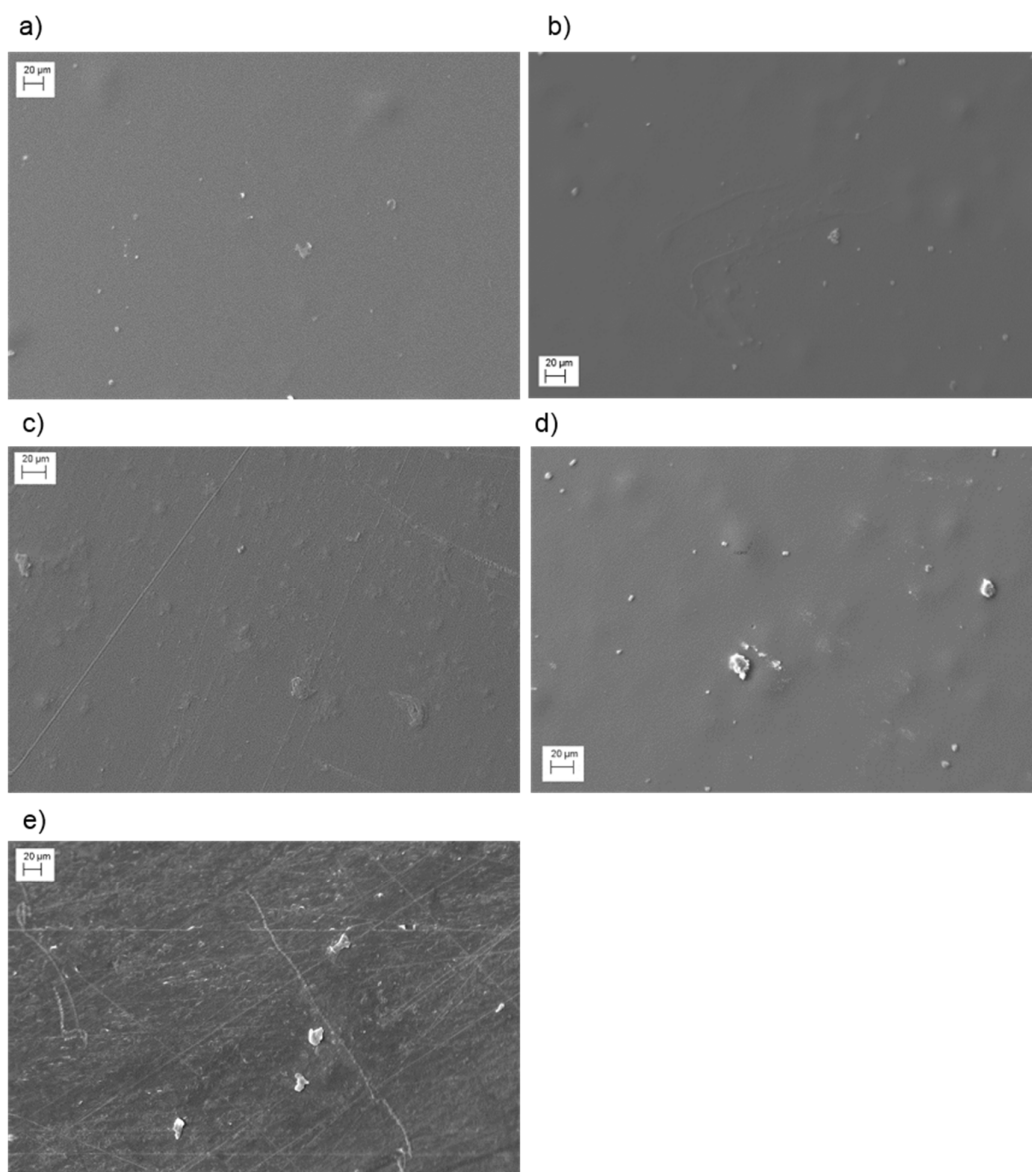


Fonte: Do autor.

Para o tratamento contendo 0,5% de MMT sem adição de polissorbato, foi possível observar um maior desvio padrão em relação aos outros tratamentos. Como os filmes se apresentaram heterogêneos com formação de pontos aglomerados de argilomineral em determinados pontos, pode ter ocorrido uma diferenciação de regiões do filme que foram empregadas realização do teste em triplicata, ocasionando grandes diferenças na permeabilidade de uma amostra para outra dentro do mesmo tratamento.

Para verificar se, de fato, ocorreu a formação de aglomerados de argila na estrutura do filme de quitosana, o comportamento morfológico dos filmes foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura (Figura 3). Observou-se a formação gradual de aglomerados nos filmes com o aumento da concentração de montmorilonita utilizada, sendo aqueles filmes adicionados de 4,0%/m, os mais abundantes em quantidade de aglomerados. Esse resultado vem de encontro àqueles obtidos para solubilidade em água e para taxa de permeabilidade ao vapor d'água, indicando que há, possivelmente, um limite de solubilidade da argila utilizada em quitosana.

Figura 3 - Micrografias obtidas para os filmes adicionados de montmorilonita nas seguintes concentrações: a) 0,0% m/m, b) 0,5% m/m, c) 1,0% m/m, d) 2,0% m/m e e) 4,0% m/m. *Barra de escala padronizada em 20 μ m.



Fonte: Do autor.

Em virtude dos resultados microestruturais e de propriedades de barreira obtidos para os filmes, elegeu-se aqueles compostos somente por quitosana e quitosana/montmorilonita, na concentração de 2,0% m/m, para a realização dos testes de revestimento de hortaliças.

Entretanto, ao submeter as folhas de couve ao processo de imersão nas soluções filmogênicas, não foi possível a conclusão do revestimento. Isso possivelmente se deu em função da hidrofobicidade elevada das folhas de couve (Kindlein Jr. et al., 2012; Araújo et al., 2015). Ao testar as soluções originárias dos filmes acrescidas de polisorbato 80 detectou-se uma certa melhora da interação filme/hortaliça. Ainda assim, não se recomenda o revestimento da couve de folhas com a solução incorporada de surfactante, em função de sua influência negativa junto às propriedades de barreira. Devido a maior permeabilidade obtida para tais filmes, infere-se que a hortaliça revestida terá uma maior taxa de transferência de gases, o que afetará negativamente no seu tempo de vida útil.

Conclusões

Considerando-se os aspectos investigados e seus devidos resultados, pode-se afirmar que a presença do argilomineral afeta as propriedades do filme de quitosana, não sendo viável a inserção de grandes concentrações do mesmo ao filme biopolimérico. Aqueles filmes compostos somente por quitosana e quitosana/montmorilonita, na concentração de 2,0% m/m, ofereceram melhores resultados microestruturais e para as propriedades de barreira. O revestimento efetivo das hortaliças com tais filmes não foi possível em função da propriedade de hidrofobicidade apresentada pelas mesmas. Incorporar o surfactante polisorbato 80 às soluções filmogênicas permitiu uma melhora na interação filme/hortaliça, no entanto, percebe-se que sua adição ao filme afeta drasticamente as suas propriedades de barreira. Entretanto, sugerem-se testes de revestimento com tais soluções para outros alimentos, como frutas.

25

Referências

ABUGOCH, L. et al. Shelf-life of fresh blueberries coated with quinoa protein/chitosan/sunflower oil edible film. **Journal of the science of food and agriculture**, v. 96, n. 2, p. 619-626, Feb. 2015.

ARAÚJO, E. A. et al. Nanopartículas de prata: método alternativo de sanitização para couve minimamente processada. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 45, n. 2, p. 138-145, abr./jun. 2015.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. D.; FORATO, L. A. O Uso de Biopolímeros como Revestimentos Comestíveis Protetores Para Conservação de Frutas in natura e Minimamente Processadas. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**. 1a. ed. São Carlos: Embrapa, 2009, 23 p.

AZEREDO, H. M. C. et al. Nanoreinforced alginate–acerola puree coatings on acerola fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 113, n. 4, p. 505–510, Dec. 2012.

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de filmes de amido/poli(butileno adipato co-tereftalato) (Pbat) adicionados de tween 80 e óleo de soja. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 270-275, fev. 2013.

BRITO, G. D. F. et al. Biopolímeros e polímeros verdes. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

CHEVALIER, R. C. et al. Utilização de revestimento comestível à base de quitosana para aumentar a vida útil de melão minimamente processado. **Journal of Bioenergy and Food Science**, v. 3, n. 3, p. 130 – 138, set. 2016.

CORTEZ-VEGA, W. R. et al. Using edible coatings from Whitemouth croaker (*Micropogonias furnieri*) protein isolate and organo-clay nanocomposite for improve the conservation properties of fresh-cut “Formosa” papaya. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 22, p. 197–202, Apr. 2014.

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J. A.; VOILLEY, A. Edible films and coatings: tomorrow's packagings: a review. **Crit Rev Food Sci Nutr**, v. 38, n. 4, p. 299-313, May 1998.

FAYAZ DASTGERDI, G.; GOLI, S. A. H.; KADIVAR, M. A New Antioxidant Active Film Based on HDPE and Peppermint Essential Oil for Packaging Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, n. 5, p. 657-664, May 2016.

GIANNAKAS, A. et al. Preparation, characterization, mechanical and barrier properties investigation of chitosan-clay nanocomposites. **Carbohydrate polymers**, v. 108, p. 103–111, Aug. 2014.

GONTARD, N. et al. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 29, n. 1, p. 39-50, Oct. 1994.

GUIMARÃES JR, M. et al. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 72-83, Aug. 2015.

KINDLEIN JR., W. et al. Biônica e Design de Superfície: Influência da textura na molhabilidade de superfícies naturais e artificiais. 10º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Design, 2012, São Luís, MA. p.5529 - 5541.

LIMCHOOWONG, N. et al. An iodine supplementation of tomato fruits coated with an edible film of the iodide-doped chitosan. **Food Chemistry**, v. 200, p. 223–229, June 2016.

LIN, Z. et al. Synthesis of Iminodiacetate Functionalized Polypropylene Films and Their Efficacy as Antioxidant Active-Packaging Materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 22, p. 4606-4617, June 2016.

MORAES, K. S. D. et al. Conservation of Williams pear using edible coating with alginate and carrageenan. **Food Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 679-684, dez. 2012.

NAGARAJAN, M. et al. Characteristics of bio-nanocomposite films from tilapia skin gelatin incorporated with hydrophilic and hydrophobic nanoclays. **Journal of Food Engineering**, v. 143, p. 195-204, Oct. 2014.

NOVO, M. C. S. et al. Caracterização morfológica e da coloração de folhas de couve do banco de germoplasma do Instituto Agrônomo de Campinas. **Infobibos**, Campinas, 2011. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2011_1/couve/index.html> Acesso em: 09 de dezembro de 2016.

ÖZDEMİR, K. S.; GÖKMEN, V. Extending the shelf-life of pomegranate arils with chitosan-ascorbic acid coating. **LWT - Food Science and Technology**, v. 76, p. 172-180, Mar. 2017.

PINTO, A. M. B. et al. Starch-cashew tree gum nanocomposite films and their application for coating cashew nuts. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 1, p. 549-554, June 2014.

RHIM, J.-W.; KIM, Y.-T. Chapter 17 - Biopolymer-Based Composite Packaging Materials with Nanoparticles. In: HAN, J. H. (Ed.). **Innovations in Food Packaging** Second. San Diego: Academic Press, 2014. p.413-442.

SIRIPATRAWAN, U.; VITCHAYAKITTI, W. Improving functional properties of chitosan films as active food packaging by incorporating with propolis. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 695-702, Dec. 2016.

27

STANDARDS, A. S. F. T. A. M. **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**. ASTM E96-00. Estados Unidos 2000.

TAVARIA, F. K. et al. A quitosana como biomaterial odontológico: estado da arte. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 29, n. 1, p. 110-120, jan./mar. 2013.

TETENS, V. O. Über einige meteorologische Begriffe. **Zeitschrift Geophysic, Wurzburg**, v. 6, n. 1, p. 297-309, 1930.

THAKUR, M. S.; RAGAVAN, K. V. Biosensors in food processing. **Journal of Food Science and Technology**, v. 50, n. 4, p. 625-641, Aug. 2013.

VIEIRA, J. M. et al. Effect of chitosan-Aloe vera coating on postharvest quality of blueberry (*Vaccinium corymbosum*) fruit. **Postharvest Biology and Technology**, v. 116, p. 88-97, June 2016.

WERNER, P. B. **Análise de um biopolímero para desenvolvimento de escova dental**. 2009. (Doutorado). PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO - PUC-RIO, Rio de Janeiro.

ZENG, Y. et al. Nanomaterial-based electrochemical biosensors for food safety. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 781, p. 147-154, Nov. 2016.